

Corr US 5,846,640



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 153 981⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.⁷ B 29 B 11/16, A 61 K 6/10, C

08 J 5/24

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 97115816/12, 19.02.1996

(24) Effective date for property rights: 19.02.1996

(30) Priority: 24.02.1995 FI 950844

(46) Date of publication: 10.08.2000

(85) Commencement of national phase: 24.09.1997

(86) PCT application:
FI 96/00095 (19.02.1996)

(87) PCT publication:
WO 96/25911 (29.08.1996)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodiskij i Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
BIOKSID OJ (FI)

(72) Inventor: Pekka VALLITTU (FI)

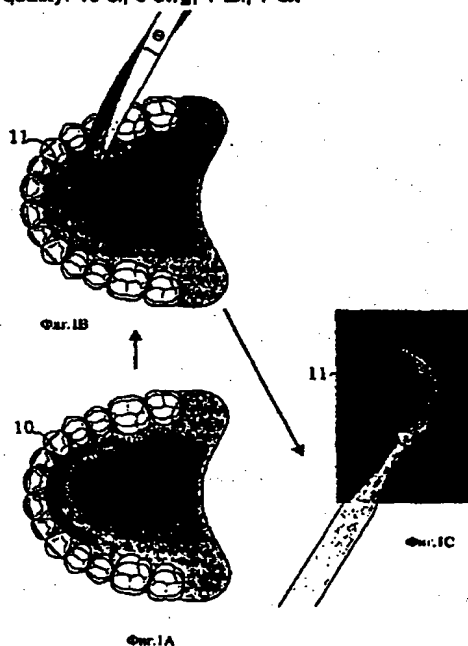
(73) Proprietor:
BIOKSID OJ (FI)

(54) FIBROUS POLYMER PREPREG, METHODS FOR PREPARATION AND UTILIZATION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: medicinal polymers. SUBSTANCE: fibers, e.g. glass fibers, in the form of rove, woven mat, whiskers, or their mixture are treated with powder or solution of polymer, e.g. polymethylmethacrylate, and polymers of ethylene glycol dimethacrylate, 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy)phenyl] propane or hydroxyethylene methacrylate. Fiber can be preliminarily treated with silane compound, e.g. gamma-methacryloyloxypropyl(trimethoxy)silane, hardening at elevated temperature on glass fiber. Solvent for polymer can be added to fiber-polymer powder mixture or to polymer powder prior to be combined with fiber. After treatment of fiber, solvent is removed by evaporation. To resulting porous prepreps, plasticizer, e.g. monomer of polymer used in prepreg, is added and material is molded. Prepreg can contain polymerization initiator, e.g. benzoyl peroxide, and substance activating initiator, e.g. dimethyl-p-toluidine. Molded prepreg is imbedded into pure polymer of composite or into its mixture with monomer. Polymer surrounding prepreg in composite is advantageously polymer of prepreg. Polymers of prepreg and composite are formed simultaneously. Prepreg is supple at room temperature, retains its shape when in contact with pure polymer of composite, does

not irritate mouth cavity and does not destroy therein. EFFECT: improved consumer's quality. 16 cl, 6 dwg, 1 tbl, 7 ex



RU 2 153 981 C2

RU 2 153 981 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 153 981** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 29 B 11/16, A 61 K 6/10, C**
08 J 5/24

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97115816/12, 19.02.1998
(24) Дата начала действия патента: 19.02.1998
(30) Приоритет: 24.02.1995 FI 950844
(46) Дата публикации: 10.08.2000
(56) Ссылки: WO 90/14383 A1, 26.12.1991. RU 2000780 C1, 15.10.1993. RU 2005742 C1, 15.01.1994. GB 2168381 A, 18.06.1986. US 4919978 A, 24.04.1990. EP 0434846 A1, 03.07.1991. EP 0347819 A1, 27.12.1989. EP 0505139 A1, 23.09.1992. EP 0382033 A1, 16.08.1990. WO 91/10547 A1, 25.07.1991. WO 91/11153 A1, 08.08.1991. WO 91/19755 A1, 26.12.1991.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 24.09.1997
(86) Заявка РСТ: FI 96/00095 (19.02.1996)
(87) Публикация РСТ: WO 96/25911 (29.08.1996)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городиский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
БИОКСИД ОЙ (FI)
(72) Изобретатель: Пекка ВАЛЛИТТУ (FI)
(73) Патентообладатель:
БИОКСИД ОЙ (FI)

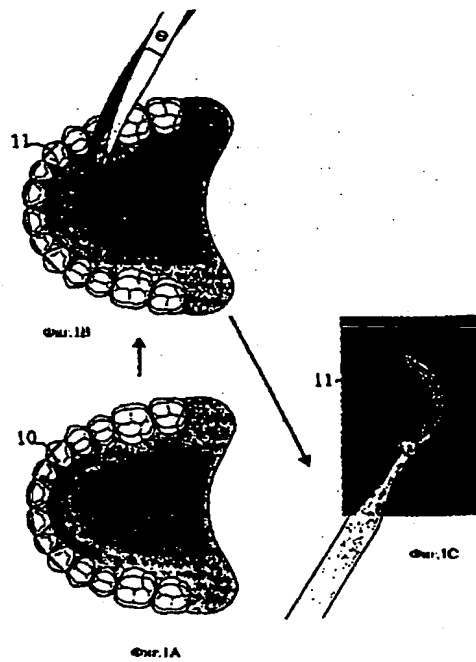
(54) ПОЛИМЕРНО-ВОЛОКНИСТЫЙ ПРЕПРЕГ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, А ТАКЖЕ ПРИМЕНЕНИЕ УКАЗАННОГО ПРЕПРЕГА

(57) Изобретение предназначено для медицинской промышленности и может быть использовано при получении зубных протезов, имплантантов, пломб, штифтов, слепков пломб или коронок. Волокна, например стеклянные, в виде ровницы, тканого мата, усов или их смеси, обрабатывают порошком или раствором полимера, например полиметилметакрилата (ПММА), этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА), 2,2-бис [4-(2-гидрокси-3-метакроилокси) фенил]-пропана (БИСГМА) или гидрокси-этиленметакрилата (ГЭМА). Волокно можно предварительно обработать силановым соединением, например гамма-метакрилоксипропилтриметоксисиланом, отверждающимся при повышенной температуре на стекловолокне. Растворитель полимера можно добавлять в смесь волокон и

порошка полимера или в порошок полимера перед его смешиванием с волокном. После обработки волокна растворитель испаряют. Получают пористый препрег. Добавляют пластификатор, например мономер полимера, использованного в препреге. Формуют в требуемую форму. Препрег может содержать инициатор полимеризации, например перекись бензоила, и активатор инициатора, например диметилпаратолуидин. Сформованный препрег заделывают в чистый полимер композита или в его смесь с мономером. Полимером, окружающим препрег в композите, является предпочтительно полимер препрега. Полимеры препрега и композита полимеризуют одновременно. Препрег пластичен при комнатной температуре, сохраняет форму при контакте с чистым полимером композита, не раздражает полость рта, не разрушается под воздействием среды

RU 2 153 981 C2

RU 2 153 981 C2



RU 2153981 C2

RU 2153981 C2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения волокнистого продукта, предварительно пропитанного полимером (препрега). Изобретение относится далее к новому препрегу, способу получения армированного волокном композита на основе применения указанного препрега, новым композитам и их применению.

Предпосылки создания изобретения

Публикация и другие материалы, использованные здесь для пояснения предпосылок создания изобретения, в частности случаи обеспечения деталей, относящихся к практическому осуществлению, приводятся в качестве ссылки.

Зубные устройства, выполненные из полимеров, имеют тенденцию к разрушению в условиях рта. Например, хорошо подтверждается документами, что съемный зубной протез может разрушиться после носки в течение нескольких лет. Следовательно, идеальное усиление зубного протеза должно использоваться как при изготовлении нового зубного протеза, так и в восстановлении старого зубного протеза. Полимерные устройства и конструкции в стоматологии традиционно усиливаются металлическими включениями полимера. Эффект металлических включений в увеличении прочности полимерного устройства или конструкции является, однако, неадекватным. Сделаны попытки разработать полимерно-волокнистый композит, который может быть легко использован для армирования зубных протезов. На момент подачи заявки на данное изобретение не было получено волокнисто-композитных продуктов, отвечающих требованиям клинической стоматологии и зубоорачебной технологии, несмотря на то, что на рынке существует ленточный продукт для использования в стоматологии (Риббонд, Риббон, Инк., Сметтл, Вашингтон, патент США N 5176951).

Известные полимерно-волокнистые композиты для ортопедической стоматологии получают погружением волокнистого пучка, ленты или ткани в метилметакрилатный (ММА) мономер или в смесь порошка полиметилметакрилата (ПММА) и его мономера ММА. Композиты, выполненные этим способом, являются, однако, непригодными для использования в зубных протезах благодаря следующим недостаткам:

1) неадекватной адгезии между ПММА и волокнами, особенно с ПММА, используемым для восстановления зубных протезов, то есть автополимеризующимся ПММА,

2) неадекватной пропитке волокон ПММА,

3) распределению волокон в нежелательные области зубного протеза в процессе компрессионного формования ПММА,

4) трудной обработке волокон в зубной лаборатории и

5) механическому раздражению мягких тканей рта волокнами, выступающими на поверхности зубного протеза.

Были осуществлены попытки получения волокнистого пучка, предварительно пропитанного полимером (который называется полимерно-волокнистым

препрегом). Описывается три общих способа получения таких препрегов термопластичный полимер - волокну:

1) способ *in situ* полимеризации, который является способом инъекции смолы, поэтому мономер вводится в волокнистую заготовку,

2) способ пленочного пакетирования, в котором слои волокон ламинируются между слоями полимерной пленки, и

3) способ порошкового покрытия, в котором волокна пропитываются полимерным порошком, который затем плавится.

Эти способы имеют, однако, некоторые недостатки в смысле требований стоматологии. *In situ* полимеризация, несмотря на то, что она может быть использована с ПММА, дает композит, имеющий полимеризационные усадочные раковины в структуре, где эти раковины могут заполняться слюной и микроорганизмами ротовой полости. Способ пленочного пакетирования дает композит с низкой степенью пропитки (то есть пучок волокон недостаточно пропитывается полимером). Недостаточная степень пропитки также приводит к раковинам в структуре композита. Способ порошкового покрытия включает плавление полимерного порошка. Этот способ дает препрег плотной структуры, которая является трудной для пластифицирования перед применением растворения полимера. Следовательно, любой из способов, используемых в общей пластмассовой промышленности для получения волокнистых композитов, является непригодным для применения в получении или восстановлении зубных протезов.

Цель и краткое описание изобретения

Требования, предъявляемые клинической стоматологией и зубоорачебной технологией к препрегу, используемому для стоматологического укрепления, являются следующими:

1) препрег должен легко принимать форму анатомических структур ротовой полости, то есть препрег должен быть пластичным при комнатной температуре при использовании для изготовления или восстановления зубного протеза,

2) препрег должен сохранять свою форму с обеспечением покрытия препрега ненаполненным (то есть не содержащим волокну) полимером,

3) полимер препрега должен полимеризоваться одновременно с окружающим полимером,

4) полимерная матрица должна химически взаимодействовать с окружающим полимером независимо от того, является ли он термоотверждающимся полимером или автополимеризующимся полимером, и

5) волокна препрега должны адгезировать к термоотверждающемуся полимеру, также как и к автополимеризующемуся полимеру.

Одной целью изобретения является препрег, отвечающий вышеуказанным требованиям по пунктам с 1) по 5).

Другой целью изобретения является применение указанного препрега для получения армированных волокон композитов. Указанные композиты являются пригодными для применения в любой области техники, в частности в области стоматологии или медицины.

Таким образом, в соответствии с одним

аспектом изобретения предусматривается способ получения волокнистого продукта, предварительно пропитанного полимером (препрега). Указанный способ включает либо i)

а) покрытие волокон порошком, содержащим, по крайней мере, один полимер и необязательно агент, имеющий способность инициировать реакцию полимеризации указанного полимера,

б) введение в композицию, полученную на стадии а), растворителя, обладающего способностью растворять указанный полимер, но не обладающего способностью инициировать реакцию полимеризации указанного полимера, и

с) испарение растворителя, либо ii)

а) растворение порошка, содержащего, по крайней мере, один полимер и необязательно агент, имеющий способность инициировать реакцию полимеризации указанного полимера в растворителе, обладающем способностью растворять указанный полимер, но не обладающем способностью инициировать реакцию полимеризации указанного полимера, и

б) контактирование волокон с раствором, полученным на предыдущей стадии, и

с) испарение растворителя.

Хотя препрег может быть получен в виде непрерывного холста, во многих областях применения является предпочтительным получение препрега, легко формируемого в желаемую форму. В этом случае композиция, полученная на стадии а), загружается в форму перед добавлением растворителя. После испарения конечный препрег удаляется из формы.

В соответствии с предпочтительным вариантом поверхность волокон обрабатывается с тем, чтобы облегчить связывание полимера с волокнами, после чего волокна с обработанной поверхностью покрываются полимерным порошком. Предпочтительно агент, облегчающий связывание полимера с волокнами, наносится на поверхность волокон перед тем, как волокна покрываются полимерным порошком.

В соответствии с другим аспектом настоящее изобретение предусматривает пористый препрег, содержащий волокна и полимер, в котором указанный полимер присутствует между отдельными волокнами и распределяется между волокнами в виде раствора, из которого испаряется растворитель.

В особенно предпочтительном препреге волокном является стеклянное волокно, а полимером является полиметилметакрилат (ПММА), этиленглицольдиметакрилат (ЭГДМА), 2,2-бис

[4-(2-гидрокси-3-метакроилокси)фенил]-пропан (БИСГМА) или гидроксиэтиленметакрилат (ГЭМА), и на поверхность волокон наносится силановое соединение, предпочтительно гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан.

В соответствии с еще одним аспектом настоящее изобретение предусматривает способ получения армированного волокном композита на основе применения препрега согласно данному изобретению. Указанный способ включает стадии

добавления пластификатора к

необязательно предварительно формованному препрегу,

- формирования пластифицированного препрега в желаемую форму,

- погружения препрега в чистый полимер композита или в смесь указанного полимера и мономера, и

- обеспечения возможности полимеру препрега полимеризоваться одновременно с чистым полимером композита.

Армированный композит может быть использован как таковой или альтернативно может быть использован в качестве исходного материала для получения блоков желаемой формы. Таким образом, зубной композит может быть, например, переработан в зубные пломбы или в зубные или медицинские имплантаты.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом полимер препрега является таким же, как и ненаполненный полимер композита.

Изобретение дополнительно предусматривает армированный волокном композит, содержащий препрег согласно данному изобретению. Указанный препрег пластифицируется смачиванием мономером, формируется в требуемую форму и погружается в чистый полимер композита и обеспечивается возможность полимеру указанного препрега полимеризоваться одновременно с чистым полимером композита.

Указанный композит может быть использован в любом техническом применении. Он, однако, является особенно пригодным для применения в медицинских и зубных конструкциях, таких как простодонтические, ортодонтические или ортопедические устройства; съемные зубные мосты, фиксаторы съемных зубных протезов и корректирующие устройства; постоянные или временно фиксируемые протезы, включающие зубные поддерживаемые имплантатором протезы; зубные или медицинские имплантаты; пломбы корневых каналов эндодонтически обработанных зубов; штифты, слепки, пломбы или коронки зубов, предохранители рта и тому подобное.

Краткое описание фигур

Фигуры с 1А и по 1С показывают применение препрега для восстановления полностью съемного зубного протеза.

Фигуры 2А и 2В показывают два примера ориентации волокон в восстановленных зубных протезах (фиг. 2А является полностью съемным зубным протезом, а фиг. 2В является верхнечелюстным частично съемным зубным протезом).

На фиг. 3 представлены гибкие свойства СВ-ПММА-композита.

Подробное описание изобретения

Волокнами, пригодными для использования в данном изобретении, являются либо неорганические, либо органические волокна. Выбор волокна зависит в высокой степени от области техники, в которой должен использоваться армированный волокном композит. Волокна, уже испытанные в стоматологии в качестве упрочнения зубных протезов, включают стеклянные волокна Е (электрическое стекло), стеклянные волокна S (высокопрочное стекло), углеродные волокна, арамидные волокна и волокна из полистилена с

RU 2153981 C2

RU 2153981 C2

ультравысоким модулем. Черный цвет углеродистых волокон делает их не менее пригодными для зубного протезирования. Указывается, что органические волокна вызывают неадекватную адгезию к зубным полимерам. Поэтому оказывается, что стеклянные волокна в большей степени отвечают косметическим и адгезионным требованиям зубного протезирования.

Волокна могут находиться в различной форме. В качестве примеров могут быть указаны ровинги, тканые ровинцы, тканые маты, маты из рубленой стеклопряжи, "усы" или мелкодисперсные волокна (наполнители). Выбор волокнистого продукта зависит от назначения композита. Могут также использоваться смеси различных волокнистых форм.

Полимером препрега может быть любой полимер. Для медицинского и стоматологического применения предпочтительным является термопластичный полимерный материал. Предпочтительно, полимером препрега является тот же самый полимер, который окружает препрег в конечном композите. Предпочтительным полимером для применения в стоматологии является полиметилметакрилат (ПММА), либо термоотверждающийся, либо автополимеризующийся ПММА. Термоотверждающийся ПММА полимеризуется на водяной бане при температурах в интервале от 70 до 100°C. Полимеризация инициируется инициатором, таким как перекись бензоила. Термоотверждающийся ПММА может также полимеризоваться с помощью микроволновой энергии. Автополимеризующийся ПММА полимеризуется при более низких температурах (35-50°C), чем термоотверждающийся ПММА, и поэтому для активирования инициатора реакции требуется химическое соединение, такое как диметилпартолундин. Среди других предпочтительных полимеров могут быть указаны, например, этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), 2,2-бис[4-(2-гидрокси-3-метакрилокси)фенил] пропан (БИСГМА), полиэтилентерефталатгликоль (ПЭТГ), поли-1,4-циклогексилэндиметилтерефталат гликоль (ПЦТГ), гидроксипропанметакрилат (ГЗМА) или подобное.

Соотношение между количеством волокон полимера должно, предпочтительно, выбираться так, чтобы обеспечить хорошую пористость препрега после испарения растворителя. Высокая пористость является предпочтительной, потому что она обеспечивает легкое проникновение в препрег пластификатора. Когда используются стеклянные волокна и ПММА, наилучшая пористость получается при использовании равных количеств волокон и полимера.

Поверхность волокна может необязательно подготавливаться для облегчения связывания полимера с волокном либо физически, либо химически, например, при использовании агента. Выбор агента, облегчающего связывание полимера с волокнами, например спаривающего агента, зависит от используемых волокон и полимерной матрицы. В стоматологии спаривающими агентами для улучшения

адгезии между стеклянными волокнами и ПММА являются силаны. Особенно предпочтительным силановым соединением является

гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПС). Адгезия между углеродными волокнами и полимерной матрицей может быть улучшена окислительным способом или облучением, также как и силановыми соединениями. Полиэтиленовые волокна могут быть сделаны более адгезионными по отношению к полимерной матрице, например, плазменным травлением поверхности волокна. Полученные после этого результаты являются, довольно плохими.

В соответствии с предпочтительным вариантом настоящего изобретения спаривающий агент предварительно отверждается на поверхности волокон перед тем, как волокно контактирует с полимером. Это обеспечивает применение термоотверждающихся полимеров, также как и автополимеризующихся полимеров. В соответствии с известными способами отверждение силанового соединения имеет место одновременно с полимеризацией термоотверждающегося ПММА. Отсутствуют указания об успешном использовании силанов для улучшения адгезии между автополимеризующимся ПММА и стеклянными волокнами.

Инициатор реакции полимеризации добавляется, например, либо к полимерному материалу препрега, либо к пластификатору, используемому для пластификации препрега перед его применением. Инициатором может быть любой известный пригодный инициатор полимеризации. Наиболее общеизвестными инициаторами являются перекиси, например перекись бензоила.

Растворителем, используемым в получении препрега, может быть любой растворитель, имеющий способность растворять полимерный материал, но не имеющий способности инициировать его реакцию полимеризации. Примером соответствующего растворителя является тетрагидрофуран (ТГФ). Растворение полимерного материала и последующее испарение растворителя дает в результате хорошую пропитку волокнистого продукта полимером, что, в свою очередь, как будет рассмотрено в примерах, обеспечивает превосходные прочностные свойства конечного композита. Растворитель должен, предпочтительно, испаряться довольно быстро, потому что это улучшает пористую структуру материала в препреге.

В качестве пластификатора, используемого для пластификации препрега, может быть использован мономер, либо мономер из полимерного порошка, включенного в препрег, либо другой мономер. В случае использования ПММА мономером, таким образом, является ММА.

Изобретение иллюстрируется последующими примерами. В примерах изобретения поясняется в плане его предпочтительных вариантов и применении в ортопедической стоматологии, хотя изобретение имеет также другое медицинское и техническое применение.

Пример 1. Получение препрега.

Волокна из Е-стекла (Ахлстрем, Кархула,

Финляндия) в форме непрерывного однонаправленного ровинга очищаются 1,5 мол/л серной кислотой (H_2SO_4), промываются дистиллированной водой и затем сушатся в течение 48 ч при температуре 22°C.

Для улучшения адгезии полимера (ПММА) к волокнам поверхность волокон обрабатывается гамма-метакрилоксипролилметоксисилоном (МПС) (A174, Юнион Карбайд Кемикалз, Версус, Швейцария). Разбавленный МПС (30% МПС, 70% метанола) отверждается на поверхности стеклянных волокон при 100°C в течение 2 ч. Дополнительно могут использоваться промышленные стеклянные волокна с обработанной поверхностью.

Обработанные силаном стеклянные волокна покрываются стоматологическим порошком термоотверждающегося полиметилметакрилата (ПММА) (Про Бейз Хот, Ивокар, США, Лихтенштейн), в котором содержится перекись бензоила в качестве инициатора реакции полимеризации. Масса используемого порошка ПММА равняется массе стеклянных волокон.

Необходимое количество смешанных с порошком стеклянных волокон загружается в форму, имеющую полость, соответствующую форме препрега. Смесь порошка с волокнами смачивается тетрагидрофураном (ТГФ), растворителем, в котором растворяется ПММА, но которым не инициируется реакция полимеризации растворенного ПММА. На этой стадии отдельные волокна связываются растворенным ПММА вместе с образованием жесткого препрега определенной формы. Затем препрег выдерживается, чтобы дать возможность испариться растворителю (ТГФ). Наконец, препрег извлекается из формы и упаковывается для будущего использования.

Другой способ получения препрега заключается в растворении необходимого количества ПММА в ТГФ, погружении волокнистого ровинга или ткани в смесь или протягивании ровинга или ткани через смесь. Отношение ПММА к ТГФ должно быть оптимизировано для получения пористого препрега стеклянное волокно-ПММА, который может легко смачиваться и пластифицироваться ММА, когда препрег используется.

Препрег на основе автополимеризующегося ПММА (Про Бейз Колд, Ивокар, США, Лихтенштейн) получается таким же образом, как описано выше.

Пример 2. Применение препрега для армирования при изготовлении зубного протеза

Зубной протез на основе акриловой смолы получается из термоотверждающегося ПММА с использованием технологии компрессионного формирования. Слабые участки зубного протеза армируются препрегом из примера 1 следующим образом:

1) После опытной загрузки ПММА в форму зубного протеза в полости формы прессуется паста ПММА с использованием в качестве разделительной прокладки пластмассовой ленты того же размера, что и препрег.

2) Препрег пластифицируется, смачивается его мономером термоотверждающегося ПММА и помещается в полость из пасты акриловой смолы.

3) Конечная упаковка пасты акриловой

смолы выполняется в соответствии со способами, используемыми в стоматологии (25).

4) Полимеризация ПММ препрега осуществляется на водяной бане одновременно с полимеризацией пасты ПММА. Полученным таким образом конечным продуктом является зубной протез, содержащий ориентированное непрерывное волокнистое армирование, покрытое слоем ненаполненного ПММА.

Пример 3. Применение препрега для восстановления зубного протеза.

Разрушенный зубной протез на зубном слепке формируется для восстановления, как описывается в стоматологической литературе. Далее (смотри фиг. 1А-1С), из автополимеризующегося ПММА выполняется углубление 10 такого же размера, как препрег 11, и стеклянные волокна заделываются в нужном участке зубного протеза. Препрег 11 пластифицируется (фиг. 1С) смачиванием мономером автополимеризующегося ПММА и помещается в углубление зубного протеза. Углубление затем заполняется автополимеризующимся ПММА, после чего обеспечивается его полимеризация на водяной бане одновременно с полимеризацией ПММА препрега.

Таким образом получается восстановленный зубной протез, армированный ориентированными волокнами (смотри фиг. 2А-2В)

Пример 4.

Применение препрега в качестве материала моста съемного зубного протеза.

Препрег пластифицируется мономером полимерной матрицы. Затем препрег помещается на зубной слепок, покрывающий участок зубного моста. Препрег размещается так, чтобы получить направление волокон против линии предполагаемого разрушения зубного протеза. Поверхность препрега покрывается порошком ПММА с покрытием волокон ненаполненным ПММА. Альтернативно, поверхность препрега может покрываться смесью порошка ПММА и жидкого ММА, т.е. пастой ПММА. Отливка помещается в установку отверждения для полимеризации ПММА. После отверждения получается композитный мост. Указанный композитный мост может использоваться в качестве традиционного металлического моста в изготовлении съемного зубного протеза.

Пример 5. Применение препрега в качестве фиксатора съемного зубного протеза.

Препрег, выполненный в форме фиксатора зубного протеза цвета зубов, пластифицируется мономером полимерной матрицы ПММА. Пластифицированный препрег помещается на нужный участок зубного слепка, и он соединяется с расширенным основанием съемного зубного протеза. Препрег покрывается порошком ПММА цвета зубов перед полимеризацией в установке отверждения. Альтернативно, препрег может покрываться окрашенной в цвет зубов пастой ПММА перед полимеризацией.

Пример 6. Применение препрега в изготовлении постоянных, долговременных или временно фиксированных протезов.

Препрег, содержащий бесцветный или

зубного цвета ПММА (или альтернативно полибутилметакрилат или подобное) пластифицируется мономером полимерной матрицы. Пластифицированный препрег помещается в силиконовую форму фиксированного протеза, частично заполненную пастой ПММА. Пластифицированные препреги покрываются пастой ПММА, и форма помещается на гипсовый слепок опорных зубов. После отверждения ПММА фиксированный протез обрабатывается по обычной стоматологической технологии.

Фиксированный протез содержит либо одностороннее стекловолоконное армирование, которое увеличивает прочность тел мостовидных протезов и их связь с коронками, и дополнительно стеклоканавое армирование, или коротковолокнистое армирование, которое увеличивает прочность коронок и фиксированного протеза.

Пример 7. Свойства полученных волокнистых композитов.

Способы, описанные в аналогах, например погружение пучка волокон в смесь порошка ПММА и его мономера, дают степень пропитки (количество зубного ПММА/количество непрерывных односторонних волокон из стекла Е), варьирующуюся от 0,4 до 0,8. Степень пропитки является более низкой для волокнистых ровингов с более высоким удельным количеством волокон. Степень пропитки композитов, выполненных из непрерывных Е-стеклянных волокон и ПММА, при использовании препрегов согласно настоящему изобретению является равной 0,91 для термоотверждающегося ПММА и 0,98 для автополимеризующегося ПММА. Кроме того, степень пропитки не зависит от удельного количества волокон волокнистого ровинга.

Упругие свойства зубного ПММА-композита, армированного односторонними стеклянными волокнами, полученного способом, описанным в технике, и способом согласно настоящему изобретению, приводятся в таблице и на фигуре 3. Содержание волокон в опытных образцах вышеуказанного испытания является таким, что может легко использоваться в способе получения - аналоге и в способе получения согласно настоящему изобретению.

Для армированного стеклянным волокном частично съемного зубного протеза согласно настоящему изобретению усталостная прочность при изгибании, вызванном моделированным усилием истирания (сила смыкания зубных рядов 150 Н при 300 мс интервалах в воде при 37°C), является в 15 раз выше, чем для традиционного зубного протеза, армированного металлической проволокой. Увеличенная прочность зубного ПММА, армированного стеклянным волокном, согласно настоящему изобретению, измеренная прибором для определения ударной вязкости типа Шарли (WPM Лейпциг, Лейпциг, Германия), равняется 70 кДж/м², что значительно выше, чем у ПММА, армированного металлической проволокой. Усилие смыкания зубных рядов, требующееся для разрушения трехединичного частично съемного зубного протеза, выполненного из

зубного ПММА, равняется 91 Н. При армировании трехединичного моста препрегами согласно изобретению сопротивление моста силе смыкания зубных рядов увеличивается до 350 Н.

Преобразование ПММА в ПММА в препрегах из армированного стекловолоконном ПММА является таким же высоким, как в неармированном ПММА, что определяется измерением остаточного ПММА, высвобождающегося из композита, методом жидкостной хроматографии высокого разрешения в соответствии со стандартом ISO 1567. Водопоглощение и растворимость армированного стеклянным волокном ПММА также являются соответствующими требованиям ISO-стандартов (см. таблицу).

Должно быть отмечено, что способы настоящего изобретения могут быть приведены в виде целого ряда вариантов, только немногие из которых рассматриваются здесь. Для специалиста должно быть очевидно, что другие варианты существуют и не отходят от духа изобретения. Таким образом, описанные варианты являются иллюстративными и не должны рассматриваться как ограничительные.

Формула изобретения:

1. Способ получения волокнистого продукта, предварительно пропитанного полимером (препрега), причем указанный препрег является пористым и легко формуется при комнатной температуре после добавления пластификатора, который включает либо i: а) покрытие волокон порошком, содержащим, по крайней мере, один полимер и необязательно агент, имеющий способность инициировать реакцию полимеризации указанного полимера, б) добавление к композиции, полученной на стадии а), растворителя, обладающего способностью растворять указанный полимер, но не обладающего способностью инициировать реакцию полимеризации указанного полимера, и с) испарение растворителя, либо ii: а) растворение порошка, содержащего, по крайней мере, один полимер и необязательно агент, имеющий способность инициировать реакцию полимеризации указанного полимера в растворителе, обладающем способностью растворять указанный полимер, но не обладающем способностью инициировать полимеризацию указанного полимера, б) контактирование волокон с раствором, полученным на предыдущей стадии, и с) испарение растворителя.

2. Способ по п.1, где композиция, полученная на стадии i а), загружается в форму перед добавлением растворителя.

3. Способ по п.1 или 2, где он включает обработку поверхности волокон с тем, чтобы облегчить связывание полимера с волокнами, после чего волокна с обработанной поверхностью покрываются полимерным порошком.

4. Способ по пп.1, 2 или 3, где волокном является стекловолокон.

5. Способ по пп. 1 - 4, где полимером является полиметилметакрилат (ПММА), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакроилокси)фенил]-пропан (БИСГМА) или гидроксиэтиленметакрилат (ГЭМА), а агентом, облегчающим связывание полимера со

стекловолокном, является силановое соединение, предпочтительно гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан, которое отверждается на волокне при повышенной температуре.

6. Препрег, который является пористым и легким для формирования при комнатной температуре после добавления пластификатора, причем указанный препрег состоит из волокон и полимера, где указанный полимер присутствует между отдельными волокнами и распределяется между волокнами в виде раствора, из которого испаряется растворитель.

7. Препрег по п. 6, где пористый препрег содержит агент, имеющий способность инициировать реакцию полимеризации указанного полимера.

8. Препрег по п. 6 или 7, где волокна находятся в виде ровницы, тканой ровницы, тканого мата, мата из рубленой стеклопряхи, коротких волокон, "усов" или в виде их смеси.

9. Препрег по пп. 6, 7 или 8, где поверхность волокон обрабатывается с тем, чтобы облегчить связывание полимера.

10. Препрег по пп. 6 - 9, где волокном является стекловолокно, полимером является полиметилметакрилат (ПММА), этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилокси)фенил]-пропан (БИСГМА) или гидроксиэтиленметакрилат (ГЕМА), а силановое соединение, предпочтительно гамма-метакрилоксипропилтриметоксисилан, наносится на поверхность волокна.

11. Способ получения армированного волокном композита, где используется препрег по пп. 1 - 10 и указанный способ включает стадии: добавления пластификатора к указанному препрегу, который необязательно может быть

предварительно формован, формования пластифицированного препрега в требуемую форму, заделывание препрега в чистый полимер композита или в смесь указанного полимера и мономера, и обеспечения возможности полимеру препрега полимеризоваться одновременно с чистым полимером композита.

12. Способ по п. 11, где композит, полученный на дополнительной стадии, перерабатывается в один или более требуемых блоков или в требуемую форму.

13. Способ по п. 11 или 12, где пластификатором является мономер полимера, использованного в препреге.

14. Способ по пп. 11, 12 или 13, где полимер препрега является таким же, как чистый полимер композита.

15. Армированный волокном композит, содержащий препрег по пп. 1 - 10, где указанный препрег пластифицируется смачиванием мономером, формируется в требуемую форму и заделывается в чистый полимер композита, и полимер указанного препрега полимеризуется одновременно с чистым полимером композита.

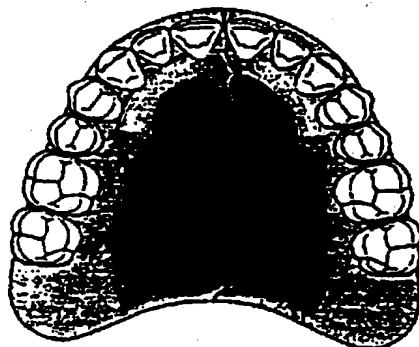
16. Композит по п. 15, отличающийся тем, что он применяется в медицинских или зубных конструкциях, таких, как простодонтические, ортодонтические или ортопедические устройства, мосты съемных зубных протезов, фиксаторы съемных зубных протезов или корректирующие фиксаторы, постоянные или временно фиксированные протезы, включая зубные и поддерживаемые имплантатом протезы, зубные или медицинские имплантаты, пломбы корневого канала эндодонтически обработанного зуба, штифты, слепки, или пломбы, или коронки зуба, предохранители рта и тому подобное.

RU 2153981 C2

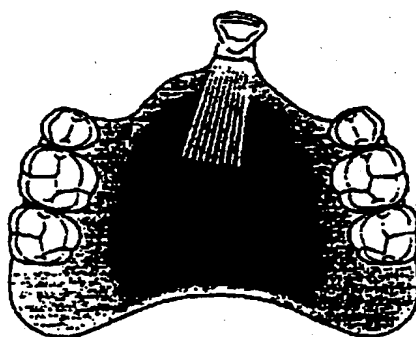
RU 2153981 C2

Таблица . Прочность при изгибе (Мпа) и модуль упругости при изгибе (ГПа) автополимеризующегося ПММА и однонаправленного СВ-ПММА-композита, выполненного по традиционной технологии и по новой технологии препрега (испытания с трёхточечной нагрузкой в соответствии с стандартом ISO 1567).

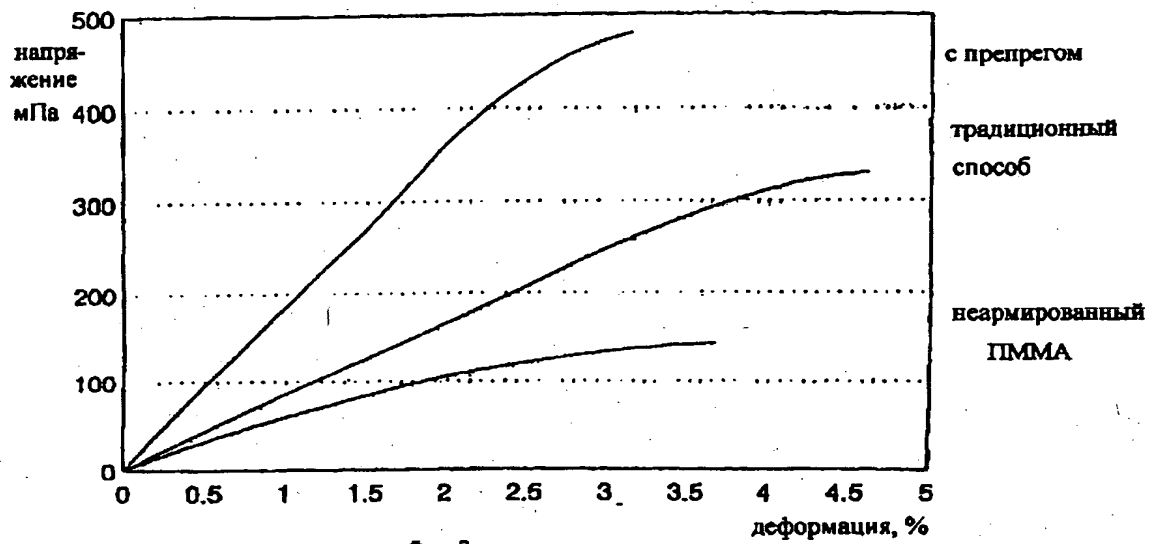
	ПРОЧНОСТЬ ПРИ ИЗГИБЕ	МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПРИ ИЗГИБЕ
Неармированный ПММА	89,1	2,83
СВ-ПММА-композит по традиционной технологии	231,2	7,12
СВ-ПММА-композит по технологии препрега	335,0	12,56



Фиг.2А



Фиг.2В



Фиг.3

RU 2153981 C2

RU 2153981 C2